

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

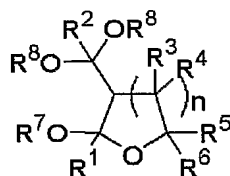
(10) 国際公開番号  
WO 2005/095317 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 45/59, 47/277 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小役丸 健一 (KOYAKUMARU, Kenichi) [JP/JP]; 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 林原 太津彦 (HAYASHIBARA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 秋葉 敏文 (AKIBA, Toshifumi) [JP/JP]; 〒1348630 東京都江戸川区北葛西 1 丁目 1 6 番 1 3 号 第一製薬株式会社 東京研究開発センター内 Tokyo (JP). 齋藤 立 (SAITO, Tatsuru) [JP/JP]; 〒1348630 東京都江戸川区北葛西 1 丁目 1 6 番 1 3 号 第一製薬株式会社 東京研究開発センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006414
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-104866 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP). 第一製薬株式会社 (DAIICHI PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038234 東京都中央区日本橋 3 丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目 1 番 1 号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

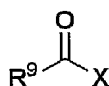
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HALOGENATED UNSATURATED CARBONYL COMPOUND

(54) 発明の名称: ハロゲン化不飽和カルボニル化合物の製造方法

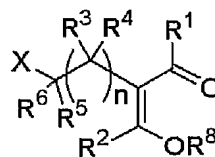


(I)

一般式 (I I)



(II)



(III)

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for producing a halogenated unsaturated carbonyl compound commercially advantageously without causing environmental problems. A method for producing a halogenated unsaturated carbonyl compound represented by the general formula (III) below is characterized in that an alkoxy cyclic ether represented by the general formula (I) below is reacted with an acid halide represented by the general formula (II) below. (In the above formulae, symbols are as defined in the description.)

(57) **要約:** ハロゲン化不飽和カルボニル化合物を、環境上問題なく、工業的に有利に製造する方法を提供する。一般式 (I) で示されるアルコキシ環状エーテルを、一般式 (I I) で示される酸ハロゲン化物と反応させることを特徴とする、一般式 (I I I) で示されるハロゲン化不飽和カルボニル化合物の製造方法。(式中、各記号は明細書中の定義のとおりである。)

WO 2005/095317 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

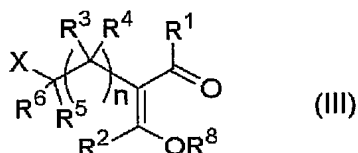
## ハロゲン化不飽和カルボニル化合物の製造方法

## 技術分野

本発明は医薬品、特に抗菌剤の原料として有用なハロゲン化不飽和カルボニル化合物の製造方法に関する。

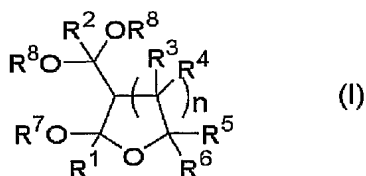
## 背景技術

医薬品、特に抗菌剤の原料として、一般式 (I I I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、 $R^8$ は、置換基を有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基またはアラルキル基を表し、 $n$ は1または2を表し、 $X$ はハロゲン原子を表す。) で示されるハロゲン化不飽和カルボニル化合物 (以下、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物 (I I I) と略称することがある。) は有用である。特に、 $n$ が1であるハロゲン化不飽和カルボニル化合物 (I I I) は、合成抗菌剤の中間体として有用なシクロプロパンモノアセタールになり得る有用な化合物である。

本発明者らはすでに、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物 (I I I) が、一般式 (I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ および $n$ は前記定義のとおりであり、 $R^7$ は、置換基を有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基またはアラルキル基を表す。) で示されるアルコキシ環状エーテル (以下、ア

ルコキシ環状エーテル（Ⅰ）と略称することがある。）とハロゲン化チオニルまたはハロゲン化スルフリルを反応させることにより得られることを見出している。

上記した反応では、収率に優れ、経済的にも安価に、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（ⅠⅠⅠ）を得ることができるが、亜硫酸ガス、亜硫酸ジエステル、硫酸ジエ  
5 ステルの副生を伴うという環境上の問題がある。

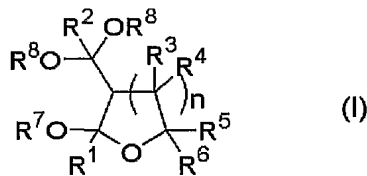
#### 発明の開示

しかして、本発明の目的は、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（ⅠⅠⅠ）を、環境上問題なく、工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

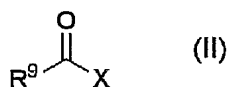
本発明者らは鋭意研究した結果、アルコキシ環状エーテル（Ⅰ）と後述する一般式  
10 （ⅠⅠ）で示される酸ハロゲン化物（以下、酸ハロゲン化物（ⅠⅠ）と略称することがある。）を反応させることにより、亜硫酸ガス、亜硫酸ジエステル、硫酸ジエステルの副生を伴うことなく、目的のハロゲン化不飽和カルボニル化合物（ⅠⅠⅠ）を製造できることを見出し、本発明の完成に至った。

すなわち、本発明は、以下の製造方法に関する。

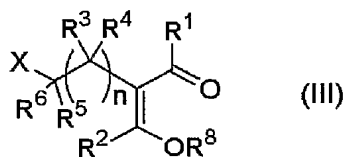
#### 〔1〕 一般式（Ⅰ）



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ独立して置換基を  
20 有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基またはアラルキル基を表し、 $n$ は1または2を表す。）で示されるアルコキシ環状エーテルを、一般式（ⅠⅠ）



(式中、 $R^9$ は、飽和炭化水素基、アリール基、置換基を有していてもよいアルキル基または炭化水素オキシ基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表す。)で示される酸ハロゲン化物と反応させることを特徴とする、一般式 (I I I)



- 5 (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $X$ および $n$ は前記定義のとおりである。)で示されるハロゲン化不飽和カルボニル化合物の製造方法。

本発明によれば、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物 (I I I) を、環境上問題なく、工業的に有利に製造することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ が表す飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状で、その炭素数は好ましくは1～12、より好ましくは1～6であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。
- 15 これらの飽和炭化水素基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えば、メチル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基および塩素原子などのハロゲン原子から選ばれる置換基で置換されていてもよいフェニル基などの炭素数6～10のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などが挙げられる。
- 20  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ が表すアリール基は、好ましくは炭素数6～14、より好ましくは6～10であり、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。これらのアリール基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状または環状の炭素数が1～12である飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、
- 25

クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などの置換基（炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基など）を有していてもよい炭素数6～18のアリール基などが挙げられる。

- 5      $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が表すアルケニル基は、直鎖状または分岐状で、好ましくは炭素数2～12、より好ましくは2～6であり、例えばアリル基などが挙げられる。

- 10      $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ が表すアラルキル基は、好ましくは炭素数7～18、より好ましくは7～12であり、例えばベンジル基などが挙げられる。

- 15      $R^9$ が表す飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状で、その炭素数は好ましくは1～12、より好ましくは1～6であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。

$R^9$ が表すアリール基は、好ましくは炭素数6～14、より好ましくは6～10であり、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

- 20      $R^9$ が表すアラルキル基は、好ましくは炭素数7～18、より好ましくは7～12であり、例えばベンジル基などが挙げられる。これらのアラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えば、塩素原子などのハロゲン原子、メトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシル基などが挙げられる。

- 25      $R^9$ が表す炭化水素オキシ基は直鎖状、分岐状または環状の、好ましくは炭素数1～13であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基などの炭素数1～12のアルコキシル基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素数3～6のシクロアルキルオキシ基；アリルオキシ基などの炭素数3～6のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基などの炭素数7～13のアラルキルオキシ基などが挙げられる。

Xが表すハロゲン原子は、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、なかでも塩素原子が好ましい。

以下に、本発明の詳細を述べる。

5 アルコキシ環状エーテル (I) は、従来の方法により製造することができる。例えば、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が水素原子であるアルコキシ環状エーテル (I) は、特開平8-133997号公報の方法に従って、対応する2, 3-ジヒドロフランを、ルイス酸存在下にオルト蟻酸エステルと反応させることにより容易に得ることができる。

10 酸ハロゲン化物 (II) の具体例としては、例えばアセチルクロライド、プロピオニルクロライド、ブチルクロライド、ベンゾイルクロライドなどのハロゲン化アシル；クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチル、クロロ炭酸プロピル、クロロ炭酸イソプロピル、クロロ炭酸ブチル、クロロ炭酸イソブチルなどのハロゲン化炭酸エステルなどが挙げられる。これらの中でも、アセチルクロライド、プロピオニルクロライド、ベンゾイルクロライド、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチルが好ましい。

15 本発明において使用する酸ハロゲン化物 (II) の使用量は、原料のアルコキシ環状エーテル (I) に対して、0.8～5倍モルの範囲が好ましく、1～3倍モルの範囲がより好ましい。酸ハロゲン化物 (II) の添加時間は通常0.5～24時間の範囲であり、製造効率の観点からは1～10時間の範囲がより好ましい。

20 本反応は、溶媒の存在下に行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない限り特に限定されず、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチルなどのエステルなどが挙げられる。溶媒の使用量は特に限定されないが、アルコキシ環状エーテル (I) に対して0.5～50倍質量の範囲が好ましく、1～10倍質量の25 範囲が経済的観点からより好ましい。

アルコキシ環状エーテル (I) と酸ハロゲン化物 (II) との反応温度は、0～150℃の範囲が好ましく、40～120℃の範囲がより好ましい。反応時間は、反応

温度によっても異なるが、通常、酸ハロゲン化物（I I）を添加後1～24時間以内の範囲である。

本反応は、アルコキシ環状エーテル（I）、酸ハロゲン化物（I I）および溶媒を混合することにより、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I I）を得ることができる。具体的には、アルコキシ環状エーテル（I）と溶媒の混合物に、酸ハロゲン化物（I I）を添加、好ましくは滴下することにより、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I I）を得ることができる。なお、使用する酸ハロゲン化物（I I）の種類に応じて触媒を添加してもよい。ここで用いることのできる触媒としては、ピリジンなどの有機塩基や、エタノールなどのアルコールが挙げられる。触媒を添加する場合、その量は、アルコキシ環状エーテル（I）に対して、0.1～20モル%の範囲が好ましく、1～5モル%の範囲がより好ましい。

反応終了後、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I I）は、蒸留またはカラムクロマトグラフィーなどの一般的な単離精製操作により、単離精製することができる。

ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I I）、特にnが1である化合物は、合成抗菌剤原料であるシクロプロパンモノアセタールへ導くことのできる有用な化合物である。例えば、nが1であり、Xが塩素原子であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子であり、R<sup>8</sup>がエチル基であるハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I I）（4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナール）は、アルカリ金属エトキシドなどのアルコラートと反応させることにより、1-（ジエトキシメチル）シクロプロパンカルバルデヒドに導くことができることが本発明者らの研究により明らかにされている。なお、この1-（ジエトキシメチル）シクロプロパンカルバルデヒドは、国際公開第02/14278号パンフレットにおいて、合成抗菌剤原料となるアミノ置換アザスピロアルカンの出発原料として使用されている。

なお、ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I I）を、合成抗菌剤原料であるシクロプロパンモノアセタールの製造原料として用いる場合、本発明にて得られた反応液（ハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I）を含む）からハロゲン化不飽和カルボニル化合物（I I）を取り出すことなく、そのまま使用することも可能である。

#### 実施例



以下、参考例および実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 参考例1 3-（ジエトキシメチル）-2-エトキシテトラヒドロフランの製造

温度計および攪拌装置を備えた容量3リットルの三つ口フラスコに、オルト蟻酸トリエチル1465g（9.89モル）を入れて10～12℃に冷却し、ここに触媒として塩化鉄1.172g（0.00723モル）を加え、同温度で30分攪拌した。次に、2,3-ジヒドロフラン630g（8.99モル）を、内温を10～15℃に維持しながら5時間30分かけて滴下し、その後同温度で1時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1837g（8.42モル）の3-（ジエトキシメチル）-2-エトキシテトラヒドロフランが生成していた。2,3-ジヒドロフランを基準とした収率は93.7%であった。この反応液を、セラミック製ラシヒリングを充填した蒸留塔（内径2.5cm、高さ30cm）を備えたフラスコに移送し、減圧蒸留を行うことにより、0.67kPa（5mmHg）の減圧度において塔頂温度93～94℃の留分として3-（ジエトキシメチル）-2-エトキシテトラヒドロフラン1348.7g（純度99.7%）を得た。

#### 実施例1 アセチルクロライドによる4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナールの製造

温度計、攪拌装置およびジムロートを備えた容量100mlの三つ口フラスコに、参考例1の方法で得た3-（ジエトキシメチル）-2-エトキシテトラヒドロフラン20.01g（91.7ミリモル）、トルエン46.02gおよびエタノール126.2mg（2.74ミリモル）を加え、窒素雰囲気下、90℃に加熱した。ここにアセチルクロライド15.11g（192.5ミリモル）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で6時間反応させた後に反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナール13.8g（84.9ミリモル、収率92.6%）が生成していた。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm, TMS)  $\delta$ : 1.40 (t, 3H,  $J=7\text{Hz}$ )、2.65–2.80 (m, 2H)、3.50–3.65 (m, 2H)、4.20 (q, 2H,  $J=7\text{Hz}$ )、7.10 (s, 1H)、9.20 (s, 1H)。

## 実施例2 アセチルクロライドによる4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナールの製造

アセチルクロライドの添加時間を4時間とした以外は、実施例1と同一の操作を実施したところ、4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナールの収率は89.7%であった。

## 実施例3 クロロ炭酸エチルによる4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナールの製造

温度計、攪拌装置およびジムロートを備えた容量100mlの三つ口フラスコに、参考例1の方法で得た3-(ジエトキシメチル)-2-エトキシテトラヒドロフラン20.03g(91.8ミリモル)、トルエン46.0gおよびピリジン0.22g(2.8ミリモル)を加え、窒素雰囲気下、100~106℃に加熱した。ここにクロロ炭酸エチル19.92g(183.5ミリモル、3-(ジエトキシメチル)-2-エトキシテトラヒドロフランに対して2モル倍)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、6時間、同温度を維持し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-(ジエトキシメチル)-2-エトキシテトラヒドロフランの転化率100%であり、4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナール14.3g(87.9ミリモル、収率95.8%)が生成していた。

## 実施例4 クロロ炭酸エチルによる4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナールの製造

クロロ炭酸エチルの使用量を原料に対して1.3モル倍とした以外は、実施例3と同一の操作を行い、3-(ジエトキシメチル)-2-エトキシテトラヒドロフランの転化率97.1%、収率90.5%で4-クロロ-2-エトキシメチリデンプタナールを得た。

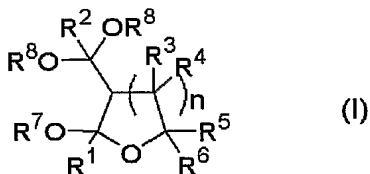
### 産業上の利用可能性

本発明の方法で製造できるハロゲン化不飽和カルボニル化合物は、合成抗菌剤原料として有用な化合物であるシクロプロパンモノアセタールの原料として有用である。

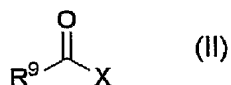
本願は日本で出願された特願 2 0 0 4 - 1 0 4 8 6 6 を基礎としており、その内容は本明細書中に全て包含されるものである。

## 請求の範囲

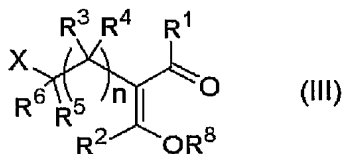
## 1. 一般式 (I)



- 5 (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して置換基を有していてもよい飽和炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基またはアラルキル基を表し、nは1または2を表す。) で示されるアルコキシ環状エーテルを、
- 10 一般式 (I I)



(式中、R<sup>9</sup>は、飽和炭化水素基、アリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基または炭化水素オキシ基を表し、Xはハロゲン原子を表す。) で示される酸ハロゲン化物と反応させることを特徴とする、一般式 (I I I)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、Xおよびnは前記定義のとおりである。) で示されるハロゲン化不飽和カルボニル化合物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C07C45/59, 47/277

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C45/00, 47/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-238752 A (BASF AG.), 24 October, 1986 (24.10.86), & US 4709097 A & EP 199210 A2	1
A	JP 55-162729 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 December, 1980 (18.12.80), & US 4337346 A & EP 11417 A1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 June, 2005 (03.06.05)

Date of mailing of the international search report  
21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C45/59, 47/277

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C45/00, 47/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 61-238752 A(バスフ・アクチェンゲゼルシャフト)1986.10.24 & US 4709097 A & EP 199210 A2	1
A	JP 55-162729 A(住友化学工業株式会社)1980.12.18 & US 4337346 A & EP 11417 A1	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.06.2005

国際調査報告の発送日

21.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

8318